

**TNO-rapport**  
**TNO-MEP – R 97/058**

**TNO Milieu, Energie  
en Procesinnovatie**

Laan van Westenenk 501  
Postbus 342  
7300 AH Apeldoorn

Telefoon 055 - 549 34 93  
Fax 055 - 541 98 37

## **Geavanceerde oplaadbare batterijen**

### **Eindrapport fase 1**

Datum  
9 juni 1997

Auteur(s)  
Ir. W.R. ter Veen

Projectnummer  
27875

TNO-DO opdrachtnummer:  
A94/KM/132

Trefwoorden  
oplaadbare batterijen

Bestemd voor  
Koninklijke Marine  
TNO Defensieonderzoek  
TNO-MEP

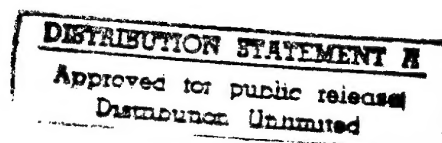
Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden  
vermenigvuldigd en/of openbaar  
gemaakt door middel van druk, foto-  
kopie, microfilm of op welke andere  
wijze dan ook zonder voorafgaande  
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd  
uitgebracht, wordt voor de rechten en  
verplichtingen van opdrachtgever en  
opdrachtnemer verwezen naar de  
Algemene Voorwaarden voor onder-  
zoeksoopdrachten aan TNO, dan wel  
de betreffende terzake tussen de  
partijen gesloten overeenkomst.  
Het ter inzage geven van het  
TNO-rapport aan direct belang-  
hebbenden is toegestaan.

© 1996 TNO

Het kwaliteitssysteem van TNO Milieu, Energie en  
Procesinnovatie voldoet aan ISO 9001.

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie is een  
nationaal en internationaal erkend kennis- en contract-  
research instituut voor bedrijfsleven en overheid op het  
gebied van duurzame ontwikkeling en milieu- en  
energiegerichte procesinnovatie.



Rubricering	:	-
Vastgesteld door	:	Ing. C.J.C.M. Posthumus
Vastgesteld d.d.	:	18 april 1997
Titel	:	ongerubriceerd
Management uittreksel	:	ongerubriceerd
Executive summary	:	ongerubriceerd
Samenvatting	:	ongerubriceerd
Rapporttekst	:	ongerubriceerd
Oplage	:	13
Aantal bladzijden	:	23
Aantal bijlagen	:	2

19970716 184

Nederlandse Organisatie voor toegepast  
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Op opdrachten aan TNO zijn van toepassing de  
Algemene Voorwaarden voor onderzoeksoopdrachten aan  
TNO zoals gedeponeerd bij de  
Arrondissementsrechtbank en de Kamer van Koophandel  
te 's-Gravenhage

## Management uittreksel

Titel : Geavanceerde oplaadbare batterijen, Eindrapport fase I  
Auteur : Ir. W. R. ter Veen  
Datum : 9 juni 1997  
Opdrachtnr : A94/KM/132  
Rapport nr. : R97/058  
TDCK nr. : TD97-0210

Met het oog op efficiëntere elektrische energievoorziening op schepen zijn opslag-systemen, zoals oplaadbare batterijen, een belangrijk item. Vanuit een toenemende vraag en hogere, specifieke, eisen die hieraan worden gesteld, wordt hiernaar op (inter)nationaal niveau op brede schaal onderzoek verricht. Om op de hoogte te blijven van de ontwikkelingen op dit gebied en een eventuele selectie te kunnen maken van een batterij voor bepaalde doeleinden, dienen de ontwikkelingen nauw gevolgd te worden. Hiertoe is het onderhavige project geïnitieerd. Er is een gefaseerd onderzoek opgezet over een tijdspanne van 5 jaar met tot doel het komen tot een afgewogen oordeel m.b.t. de toepasbaarheid binnen de KM van in ontwikkeling zijnde batterijsystemen. In dit rapport is een samenvatting gegeven van de eerste fase van het onderzoek dat vooral een oriënterend karakter had.

Binnen het kader van dit project zijn de volgende onderzoeken uitgevoerd:

- Diverse materialen zijn onderzocht op hun geschiktheid voor toepassing in oplaadbare lithium batterijen. Het doel van dit onderzoek was het verkrijgen van experimentele ervaring op het gebied van lithiumbatterijen. De experimenten zijn uitgevoerd onder argon atmosfeer. Separatoren van Hoechst en DSM vertoonden vergelijkbare geleidbaarheid. Grafiet, aangebracht in een PVC-film op een kopersubstraat gaf veelbelovende resultaten als anodemateriaal. Hiermee werd een ontladcapaciteit bereikt van 283 mAh/g, 76% van de theoretisch maximale waarde voor natuurlijk grafiet. I. s.m. TNO-KRI werd een polymeerelektrolyt met een redelijke geleidbaarheid ( $12 \mu\text{S/cm}$ ) bij kamertemperatuur bereid.
- Een korte studie is uitgevoerd naar de  $\text{NaNiCl}_2$  of zebra- batterij van de firma AEG Anglo Batteries Holding. Deze zebra-batterij heeft een bedrijfstemperatuur rond  $300^\circ\text{C}$  en heeft een vloeibare natrium elektrode en een vast keramisch elektrolyt dat natriumionen geleidt. Daarnaast is er een positieve elektrode van  $\text{NiCl}_2$  en een tweede, vloeibare gesmolten zout elektrolyt met chemische formule  $\text{NaAlCl}_4$ . De batterij heeft een energiedichtheid van  $130 \text{ Wh/l}$  en een specifieke energie van  $80 \text{ Wh/kg}$ . Verder onderzoek bij de industrie is gericht op een lagere celweerstand. Uiteindelijk wordt een levensduur van minimaal 5 jaar verwacht. Of de batterij kan voldoen aan specifieke militaire eisen als een hoge mate van schokbestendigheid, is in dit stadium onvoldoende duidelijk. Hiervoor is het nodig d.m.v. testen het praktijkgebruik te simuleren.

- Bij TNO-Wegtransportmiddelen wordt gewerkt aan het ontwerp van een hybride voertuig met een gewicht van 900 kg. Het aandrijfsysteem zal bestaan uit een diesel motor/generator, een accu en een elektrische motor. Voor dit voertuig is een technische specificatie opgesteld. Aan de hand hiervan is een eerste evaluatie gemaakt van de keuze van de accu. Uitgaande van de momenteel beschikbare accu's voldoet de Ni-Cd starteraccu voor vliegtuigen het beste, maar deze is relatief duur. Als goede tweede kwam de spiraalvormig gewonden lood-zwavelzuur accu naar voren. Op langere termijn biedt de bipolaire lood-zwavelzuur accu goede perspectieven. Er moet echter onderzocht worden of de genoemde accu's aan de ritcycli van een hybride voertuig kunnen voldoen. De informatie is ook bruikbaar voor toekomstige elektrisch aangedreven schepen.
- Er is een datamanipulatieprogramma (Batbase) ontwikkeld voor het bijhouden van literatuur en datasheets van batterijen. Het is een gebruikersvriendelijk programma met een mogelijkheid tot grafische presentatie van data. Batbase is geschreven in Microsoft Access versie 2.0 en wordt ondersteund door Microsoft Windows versie 3.01. Vanwege de tijdsintensiviteit van het invoeren van data is het programma vooralsnog geleverd zonder nadere invulling van het databestand.
- Voor de Koninklijke Luchtmacht, Koninklijke Landmacht en de Koninklijke Marine is een workshop georganiseerd (een hele dag). Op deze workshop zijn in lezingen diverse batterijsystemen en brandstofcellen de revue gepasseerd. Hierbij heeft TNO zich zo breed mogelijk geprofileerd op het gebied van batterijen, er zijn problemen/knelpunten/behoefte bij Defensie ten aanzien van batterijen geïnventariseerd en er is samenwerking tussen de diverse krijgsmachten gefaciliteerd. De laatste twee aspecten zijn bewerkstelligd door een uitgebreide discussie aan het eind van de dag.
- Naast de eerder genoemde onderwerpen hebben er nog een aantal andere activiteiten plaats gevonden. Er zijn diverse congressen bezocht en er zijn contacten gelegd met bedrijven en andere marines.

Uit alle gedurende het project vergaarde informatie is vooral naar voren gekomen dat er een grote variatie aan batterijsystemen beschikbaar is en dat er naar een nog veel groter aantal systemen intensief onderzoek wordt uitgevoerd. Tot nu toe is echter onvoldoende duidelijk welke aan de orde gekomen systemen voldoen aan de specifieke militaire eisen zoals een hoge mate van schokbestendigheid, een hoge betrouwbaarheid en veiligheid. Eén van de meest veelbelovende batterijen, in aanmerking genomen de technische prestaties en beschikbaarheid, is de Ni-MH batterij. Deze is geselecteerd voor verder onderzoek. Er zal een state of the art rapport worden opgesteld en daaraan gekoppeld zullen enige tests worden uitgevoerd met een Ni-MH batterij. Daarnaast zullen mogelijk ook testen worden uitgevoerd met een door de Franse marine aangekochte NaNiCl<sub>2</sub>-batterij.

## Executive summary

Title : Advanced Rechargeable Batteries, Phase 1: Final Report  
Author : Ir. W. R. ter Veen  
Date : 9 June 1997  
Contract number : A94/KM/132  
Report number : R97/058  
TDCK number : TD97-210

With respect to more efficient electrical energy supply on ships, storage systems like rechargeable batteries are an important issue. Acting from an increasing need and higher, more specific, requirements for these storage systems, extensive research in a wide area on this field is conducted on an international scale. To stay informed on these developments and for being able to make a selection of a battery for certain purposes, these developments need to be followed at close range. Therefore the discussed project was initiated. A phased plan has been proposed for a timespan of 5 years with the target: to be able to make an educated judgement about battery systems considered to be used within the Royal Netherlands Navy. In this report a summary is presented of phase 1 of the project which mainly had an orientating character.

Within the scope of this project the following studies have been done:

- Various materials have been investigated as to their possibility for use in rechargeable lithium batteries. The target of this investigation was getting experimental experience in the field of lithium batteries. Experiments were conducted in a conditioned argon atmosphere. Separators, supplied by Hoechst and DSM, showed equal conductivity. Graphite as anode material, prepared in a matrix of PVC on a copper substrate, showed promising results. A maximum discharge capacity of 283 mA/g was reached being 76% of the theoretical maximum value for natural graphite. Working together with TNO-KRI a polymer electrolyte with reasonable roomtemperature conductivity (12  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) was prepared.
- A short study has been performed considering the  $\text{NaNiCl}_2$  or Zebra battery of the company AEG Anglo Batteries Holding. This Zebra battery has an operating temperature of 300 °C, it has a liquid sodium electrode and a solid ceramic electrolyte which is capable of conducting sodium ions. Next to that there is a positive  $\text{NiCl}_2$  electrode and a second, molten salt, electrolyte with chemical formula  $\text{NaAlCl}_4$ . This battery holds an energy density of 130 Wh/l and a specific energy of 80 Wh/kg. Further research in the industry is directed towards lower cell resistance. Eventually a minimum lifetime of 5 years is expected. Whether the battery can meet the specific military demands of high shock resistivity is unclear at this stage. Tests, simulating practical application, are required to verify this.

- The TNO Road Vehicle Research Institute is working on the design of a 900 kg hybrid vehicle in which the main hardware components of the drive train will be a diesel engine/generator, a battery and an electric motor. For this vehicle a technical specification has been made. Considering this specification, a first evaluation of the choice of batteries is presented. With respect to the current availability of batteries, Ni-Cd starter batteries for aeroplanes fulfil the requirements the best but are relatively expensive. Second best available type is the spiral wound lead-acid battery. In longer term, the bipolar lead-acid battery offers good perspectives. However, it still has to be proven that the hybrid driving cycles can be fulfilled by one of these batteries. The information is also useful for future all-electric-ships.
- A data manipulation program (Batbase) has been developed for storing battery data and literature on batteries. It is a user friendly program with a possibility of graphic presentation of data. Batbase has been written in Microsoft Access version 2.0 and is supported by Microsoft Windows version 3.01. Due to the relative time consuming inputting of data the program has been delivered without further implementation of battery data.
- For the Royal Netherlands Army, the Royal Netherlands Airforce and the Royal Netherlands Navy a full day workshop has been organised. During this workshop various lectures were given on the subjects of batteries and fuel cells. TNO has sketched a wide profile of itself regarding battery research and an inventory has been made of the problems/difficulties/needs of the military on the subject of batteries. Also the co-working between the different departments of the military forces has been facilitated. The last two aspects have been given full attention during a discussion at the end of the day.
- Next to the former mentioned subjects other activities have taken place. Various symposia have been visited and contacts have been made with companies and other navies.

From all the information gathered during this project it can be concluded that a wide variety of battery systems is available and that an even wider variety is being developed at the moment. So far insufficient clarity has been reached whether the investigated battery systems in this project meet the specific demands of the military like a high shock resistivity, reliability and safety. One of the most promising batteries (taking into account technical performance and availability), the Ni-MH battery, has been selected for further research. A state of the art report will be made and a Ni-MH battery will be tested. Next to that, possibly a NaNiCl<sub>2</sub> battery, bought by the French Navy, will be tested.

## Samenvatting

Op internationale schaal wordt uitgebreid onderzoek verricht op het gebied van batterijen. Om van deze ontwikkelingen op de hoogte te blijven en een eventuele selectie te kunnen maken van een batterij voor bepaalde doeleinden, dienen de ontwikkelingen nauw gevolgd te worden. Hiertoe is een gefaseerd project opgezet over een periode van 5 jaar. In dit rapport is een samenvatting gegeven van de eerste fase van het onderzoek dat vooral een oriënterend karakter had. Binnen het kader van dit project zijn de volgende onderzoeken uitgevoerd. (1) Oriënterende experimenten zijn uitgevoerd naar materialen voor toepassing in lithiumbatterijen; (2) Een korte studie is uitgevoerd naar de Zebrabatterij; (3) Er is een selectie gemaakt voor de opslag van elektrische energie voor de P2010, een elektrische voertuig; (4) Een datamanipulatieprogramma, Batbase, is ontwikkeld voor het bijhouden van batterijen informatie; (5) Er is een workshop georganiseerd over batterijen en brandstofcellen; (6) Symposia en bedrijven zijn bezocht.

Geconcludeerd kan worden dat er een grote variatie aan batterijsystemen beschikbaar is en dat er een nog groter aantal systemen ontwikkeld wordt. In dit stadium is het nog onduidelijk of de onderzochte batterijsystemen aan de specifieke militaire eisen kunnen voldoen.

## Inhoud

Management uittreksel .....	2
Executive summary .....	4
Samenvatting .....	6
1. Inleiding .....	8
2. Activiteiten en resultaten fase 1 .....	9
2.1 Oriënterend onderzoek naar materialen voor oplaadbare lithiumbatterijen .....	9
2.2 De natriumnikkelchloride batterij .....	10
2.3 Selectie van energieopslag van hybride systemen .....	11
2.4 Batbase .....	12
2.5 Workshop batterijen .....	13
2.6 Overige activiteiten .....	14
3. Conclusies en aanbevelingen .....	15
4. Referenties .....	16
Verantwoording .....	17
Bijlage 1 Batbase: schematische opzet + output voorbeelden van respectievelijk een batterijveld, een literatuurveld en grafische data .....	18
Bijlage 2 Workshop: Informatie + programma .....	22
Report Documentation Page	
Distributielijst	

## 1. Inleiding

Met het oog op efficiënte elektrische energievoorziening zijn opslagsystemen, zoals oplaadbare batterijen, een belangrijk item. Vanuit een toenemende vraag en hogere, specifieke, eisen die hieraan worden gesteld, wordt hiernaar op (inter)nationaal niveau op brede schaal onderzoek verricht. Als voorbeeld van de vraag naar specifieke distributie van elektrische energie kan genoemd worden de voorstuwing van schepen. Ook geïsoleerde systemen vragen steeds meer elektrische energie. Ontwikkeling en/of verbetering van geschikte batterijen is daarom een noodzaak om in de toekomst aan de gevraagde specificaties te kunnen voldoen. Het onderzoek op het gebied van geavanceerde batterijen staat dan ook niet stil. Om op de hoogte te blijven van de ontwikkelingen op dit gebied en een eventuele selectie te kunnen maken van een batterij voor bepaalde doeleinden, dienen de ontwikkelingen nauw gevolgd te worden. Hiertoe is het onderhavige project geïnitieerd. Er is een gefaseerd onderzoek opgezet over een tijdspanne van 5 jaar met tot doel het komen tot een afgewogen oordeel m.b.t. de toepasbaarheid binnen de Koninklijke Marine, met name op oppervlakte schepen, van in ontwikkeling zijnde batterijsystemen. De eerste fase, de oriëntatie m.b.t. de mogelijkheden van diverse systemen en het uitvoeren van systeemstudies (1994 -1996), is afgesloten. Tijdens deze fase is de ontwikkeling van een aantal batterijsystemen in de literatuur gevolgd. Hierbij is ondermeer uitvoerig aandacht geschonken aan de natriumnikkelchloride (zebra) batterij, er is een databestand ontwikkeld voor het bijhouden van specificaties en literatuur van verschillende batterijsystemen en er is een opslagsysteem geselecteerd voor de energieopslag van een conceptvoertuig. Fase twee (1997), welke recent van start gegaan is, richt zich op de ontwikkeling, aanpassing en het testen van een gekozen batterijtype en in fase drie (1998) zal een demonstratie nagestreefd worden van de batterij in een gekozen toepassing.

In het onderhavige rapport wordt een samenvattend overzicht gegeven van de uitgevoerde activiteiten in fase 1. Voor meer gedetailleerde informatie wordt verwezen naar de desbetreffende technische rapporten (zie hoofdstuk 2). In hoofdstuk 2 worden de activiteiten en resultaten van fase 1 behandeld. In hoofdstuk 3 worden een evaluatie van fase 1 gegeven en het op basis daarvan vastgestelde onderzoek uit te voeren in fase 2.



## 2. Activiteiten en resultaten fase 1

### 2.1 Oriënterend onderzoek naar materialen voor oplaadbare lithiumbatterijen [1]

Voor nieuwe en bestaande toepassingen van batterijen binnen de Koninklijke Marine wordt gezocht naar batterijen met betere prestaties dan de huidige. Batterijen binnen de KM vinden hun toepassing o.a. bij de aandrijving van schepen, (nood)stroomvoorziening, peak-shaving en gebruik in mobiele apparatuur. In alle gevallen daarbij geldt daarbij een eis van hoge betrouwbaarheid en veiligheid. De verwachting lijkt gerechtvaardigd, zoals gebleken uit een eerder verrichte literatuurstudie en diverse contacten (o.a. bezoek aan congressen), dat na de nodige ontwikkeling, oplaadbare lithiumbatterijen voor veel toepassingen geschikt zijn vanwege de zeer hoge energiedichtheid en (op langere termijn) vermogensdichtheid.

Het doel van het uitgevoerde oriënterende onderzoek naar oplaadbare lithiumbatterijen was het verkrijgen van experimentele ervaring. Op basis daarvan wordt o.a. aangegeven welke lijnen in een vervolgprogramma veelbelovend zijn en mogelijk, in een samenwerkingsverband (TUD, TNO-KRI e.a.), verder kunnen worden bewerkt. Tevens is het hiermee mogelijk een beter gefundeerd oordeel te geven over lithiumbatterijen voor diverse mogelijke KM toepassingen.

De uitgevoerde experimenten werden verricht in een geconditioneerde argon atmosfeer. Daartoe werd een bestaande handschoenenkast grondig aangepast. Hierin konden zeer lage, goed gedefinieerde waterdamp en zuurstofconcentraties (beide circa 5 ppm) worden gehandhaafd. In deze kast werden metingen verricht aan diverse typen separatoren, anode- en kathodematerialen en polymeerelektrolyten.

De separatoren, ter beschikking gesteld door Hoechst en DSM, werden getest op geleidbaarheid. De gemeten oppervlakte specifieke weerstand voor beide typen separatoren was vergelijkbaar en bedroeg circa  $20 \Omega \text{cm}^2$  waarbij als elektrolyt 1 M  $\text{LiPF}_6$  in propyleencarbonaat/diethyleencarbonaat (1:1) werd gebruikt. Bij het testen van grafiet als anodemateriaal, aangebracht in een matrix van PVC op koperfolie, werden positieve resultaten verkregen. Het daarbij gebruikte elektrolyt was 1 M  $\text{LiPF}_6$  in ethyleencarbonaat/dimethylcarbonaat (1:1). Er werd respectievelijk een maximale laad- en ontladcapaciteit bereikt van 328 en 283 mAh/g. Bij een maximale theoretische ontladcapaciteit van 372 mAh/g voor natuurlijk grafiet betekent dit dat 76% van de maximale ontladcapaciteit werd bereikt. Van het geteste kathodemateriaal,  $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , geleverd door de TU Delft, kon vanwege kortsluiting als gevolg van dendrietvorming, alleen gedeeltelijk een laadcurve worden opgenomen.

Door TNO-MEP is de geleidbaarheid van een aantal door TNO-KRI/BC vervaardigde polymeerelektrolyt materialen gemeten. Daarbij werd voor geacryleerde polyethers, met 5%  $\text{LiClO}_4$  per O-atoom, een redelijke geleidbaarheid ( $12 \mu\text{S/cm}$ ) gemeten bij kamertemperatuur. De verwachting bestaat dat deze geleidbaarheid met ongeveer een factor 10 verbeterd kan worden waardoor praktische inzet in een oplaadbare lithiumbatterij mogelijk wordt.

Vervolglijnen waaraan TNO een bijdrage kan leveren zijn:

- verder ontwikkeling van een anodemateriaal op basis van een polymere film met grafiet;
- verder ontwikkeling van polymeerelektrolyten o.a. op basis van geacryleerde polyethers;
- het cycleren van Li-ion batterijen met automatische cycleerapparatuur.

De opgedane experimentele ervaring is hierbij een goede basis voor verder onderzoek op dit gebied in samenwerking met andere onderzoeksinstituten (bijv. TNO-KRI/BC), universiteiten (TUD) en de industrie (Philips, DSM e.a.), ook in het kader van internationale projecten (bijvoorbeeld EU-Joule).

## 2.2 De natriumnikkelchloride batterij [2]

De firma AEG Anglo Batteries Holding (AABH) streeft sinds 1988 de commerciële introductie van de zebrabatterij na. AABH is een samenwerkingsverband van AEG (Duitsland), Anglo American Corporation (Zuid Afrika) en Beta Research & Development (Verenigd Koninkrijk). De zebrabatterij is een batterij met een bedrijfstemperatuur rond de  $300^\circ\text{C}$  en heeft net als bij de natrium-zwavel batterij een negatieve, vloeibare natrium elektrode en een vast keramisch elektrolyt dat natrium-ionen geleidt. In tegenstelling tot de natrium-zwavel batterij is bij de zebrabatterij sprake van een vaste positieve elektrode van nikkelchloride ( $\text{NiCl}_2$ ) en een tweede, vloeibare gesmolten zout elektrolyt met chemische formule:  $\text{NaAlCl}_4$ .

Bij de productie van cellen voor de zebrabatterij wordt voor de actieve materialen uitgegaan van nikkelpoeder (Ni) en keukenzout (NaCl) dat bij kamertemperatuur kan worden verwerkt. Daardoor is de productie relatief eenvoudig en goedkoop t.o.v. de NaS-batterij.

De zebrabatterij kan meer dan 100 thermische stol-smelt cycli doorstaan zonder negatieve gevolgen voor de batterijprestaties. Duurproeven met batterijen in elektrische voertuigen hebben een cyclische levensduur van 870 cycli en een aange-toonde kalender levensduur van reeds meer dan 2,5 jaar, terwijl deze voertuigen nog steeds naar tevredenheid functioneren. Een kalender levensduur van 5 jaar wordt minimaal verwacht.

De zebrabatterij heeft een energiedichtheid van 130 Wh/l en een specifieke energie van 80 Wh/kg. Deze getalswaarden zijn vergelijkbaar met die van de natrium-zwavel batterij. Het onderzoek bij de industrie is gericht op het verkrijgen van een lagere celweerstand. Op die manier kan naar verwachting het specifiek continu-vermogen verhoogd worden van de huidige 118 W/kg naar 180 W/kg.

Bij de commercialisatie van de zebrabatterij heeft men het elektrische voertuig als eerste prioriteit. Op dit moment zijn er een aantal klanten die meerdere batterijen afnemen/afgenomen hebben voor een vloottest van elektrische voertuigen om op deze manier een breder databestand met statistisch relevante data te verkrijgen.

Of de batterij kan voldoen aan specifieke militaire eisen als een hoge mate van schokbestendigheid, is in dit stadium onduidelijk. Wel is duidelijk dat de zebrabatterij een nader onderzoek verdient voor toepassingen waarbij de inzet van hoge temperatuur batterijen wordt overwogen.

Gezien de potentieel aantrekkelijke eigenschappen verdient het aanbeveling de verdere introductie en ontwikkeling van dit type batterij nauwgezet te volgen. Om een betrouwbare uitspraak te kunnen doen over de haalbaarheid van dit type batterij voor specifieke toepassing binnen de Koninklijke Marine, is experimenteel onderzoek aan de batterij noodzakelijk. Door de ervaring opgedaan met het testen van de natrium-zwavel batterij kan een dergelijk onderzoek efficiënt en in een kort tijdsbestek worden uitgevoerd. Met de Franse marine liggen contacten om na te gaan of een door hen aangeschafte  $\text{NaNiCl}_2$ -batterij gebruikt kan worden voor testen bij TNO.

### 2.3 Selectie van energieopslag van hybride systemen [3]

TNO Wegtransportmiddelen werkt aan het ontwerp voor een hybride voertuig met een gewicht van 900 kg. Het aandrijfsysteem hiervan zal bestaan uit een diesel motor/generator (vergroting van de actieradius), een accu (acceleratie en regeneratief remmen) en een elektrische motor. Voor dit voertuig is een lijst samengesteld met eisen waaraan het voertuig moet voldoen. Aan de hand hiervan is de zogenaamde technische specificatie (TS) van het aandrijfsysteem van het voertuig opgezet.

Er is een eerste evaluatie gemaakt, met in gedachte de TS zoals bekend in september 1996, van de keuze van de accu. Hierbij is aandacht geschonken aan het type, het volume, het gewicht, de beschikbaarheid (nu en in de toekomst) en de kosten. Hierbij zijn parallel twee routes bewandeld:

- Inventaris van de huidige (pré)commerciële, beschikbare accu's waarmee het mogelijk is om het voertuig operationeel te hebben voor technische demonstratie doeleinden binnen een periode van 1 à 2 jaar.

- Vereiste ontwikkelingen om een accu te verkrijgen met optimale prestaties wat betreft gewicht/volume, prestaties en kosten.

Uitgaande van momenteel beschikbare accu's voldoet de Ni-Cd starteraccu voor vliegtuigen het beste aan de TS (gewicht ongeveer 50 kg), maar deze is relatief duur. Ze zijn verkrijgbaar bij SAFT en DAUG-Hoppecke. Als goede tweede kwam de spiraalvormig gewonden lood-zwavelzuur accu (Gates) naar voren. Het geschatte gewicht hiervan is 80 kg. Echter, het moet nog onderzocht worden of dat de bovengenoemde accu's aan de ritcycli van het hybride voertuig kunnen voldoen. Dit kan gedaan worden door het simuleren van ritcycli (Digatron). Een vergelijkbaar accugewicht kan bereikt worden door dunne metaalfilm lood-zwavelzuur accu (Bolder), de duurder nikkelsmetaalhydride accu (Ovonic; geen serieproductie) en de bipolaire nikkelsmetaalhydride accu (EEI; geen serieproductie). Echter, deze zijn veel duurder en de beschikbaarheid is vooralsnog twijfelachtig.

De ontwikkeling van de bipolaire lood-zwavelzuurbatterij voor applicatie in hybride voertuigen, welke in massaproductie erg goedkoop zou kunnen worden (vergeleken met Ni-Cd), kan leiden tot een gewicht van 50 kg of minder en een volume van 20 l of minder. Bij de ontwikkeling moet speciaal aandacht worden geschonken aan de temperatuurbeheersing (ohmse verliezen, is een batterij zonder interne koeling mogelijk), cycluslevensduur (er is weinig ervaring met de levensduur van een batterij in hybride toepassingen) en hieraan gerelateerd, speciale laadprocedures en modellering.

## 2.4 Batbase

Teneinde de internationale ontwikkelingen en toepassingen van batterijen bij te kunnen houden is het programma "Batbase" ontwikkeld. Dit is een databestand gecombineerd met een gebruikersvriendelijk datamanipulatieprogramma. Aan het programma lagen een aantal eisen ten grondslag:

- Er moet een gebruikersvriendelijke dataselectie mogelijk zijn;
- De invoer van data moet beperkt zijn tot de daartoe bevoegde personen;
- Grafische presentatie van de data moet mogelijk zijn;
- Het programma moet eenvoudig te installeren zijn;
- Algemene info moet bij de datavelden inbegrepen zijn.

In de laatste versie van het programma, Batbase 1.02, kunnen uitgebreide gegevens van batterijen opgeslagen worden alsmede literatuur aangaande ontwikkelingen op het gebied van batterijen. In bijlage 1 is een schema gegeven van de opzet van het programma alsmede een voorbeeld van een dataveld, een literatuurveld en een grafische weergave daarvan. Het programma is op dusdanige wijze geschreven dat via diverse criteria onderwerpen of specificaties zijn op te zoeken. Op deze manier is het mogelijk om bijvoorbeeld voor bepaalde toepassingen alle batterijen in een

lijst te laten weergeven welke aan de eisen voor deze toepassing voldoen. Tevens is een grafische presentatie van data mogelijk.

Batbase is geschreven in "Microsoft Access versie 2.0" en wordt ondersteund door "Microsoft Windows 3.01". Het programma is eenvoudig te installeren door een setup-routine op de eerste diskette (diskette 1 van 5). Door veranderingen in de latere Microsoft programmatuur wordt Batbase helaas niet ondersteund door "Microsoft Windows '95" en "Microsoft Access versie 7".

Het invoeren van data is een zeer tijdsintensieve aangelegenheid. Het databestand van Batbase is dan ook beperkt tot enige initiële data als voorbeeld en een aantal testbestanden. Het databestand is niet up to date gebracht met de nieuwste ontwikkelingen op het gebied van batterijen en/of literatuur.

## 2.5 Workshop batterijen

In toenemende mate worden draagbare elektronica producten op de markt geïntroduceerd welke hun energie betrekken van batterijsystemen. Ook bij de Nederlandse krijgsmacht wordt in toenemende mate gebruik gemaakt van dit soort producten. De steeds bredere inzet vraagt om betrouwbare batterijen met meer energie per eenheid van massa en volume. Daarom is het idee ontstaan om voor de krijgsmacht een workshop te organiseren op het gebied van batterijen. De belangstelling is getoetst door gesprekken met diverse personen binnen Koninklijke Luchtmacht, Koninklijke Landmacht en Koninklijke Marine. Uit deze gesprekken is onder andere naar voren gekomen wat de invulling zou kunnen zijn van een dergelijke workshop. Hierbij bleek dat er ook behoefte bestond aan een beperkte behandeling van het onderwerp brandstofcellen. Uiteindelijk is besloten tot het houden van een workshop waarbij de doelstelling driedig was:

- het zo breed mogelijk profileren van TNO wat betreft de activiteiten op het gebied van batterijen en brandstofcellen;
- het inventariseren van problemen/knelpunten/behoefte bij Defensie ten aanzien van batterijen;
- het faciliteren van samenwerking tussen de diverse krijgsmachtonderdelen op het gebied van batterijen.

Om de mogelijkheid voor een goede interactie te waarborgen werd besloten tot een maximum deelnemers aantal van 30 personen.

De workshop "Batterijen" heeft plaatsgevonden op 29 september 1995. Medewerkers van diverse TNO-instituten hebben lezingen gehouden over het werk wat daar plaatsvindt op het gebied van batterijen (zie ook het programma van de workshop, bijlage 2). De workshop duurde een dag en werd begonnen met een inleiding door de organisatoren, gevolgd door een aantal lezingen en werd afgesloten met een

discussie. Bij de lezingen kwamen aan bod de onderwerpen: verschillende toepassingen voor batterijen, batterijrecycling en brandstofcellen.

Door de enthousiaste bijwoning van de circa 30 deelnemers is de workshop succesvol geweest als informatiedag. Ter vervollediging van de informatievoorziening zijn aan de deelnemers na de workshop alle lezingen op schrift toegezonden.

## **2.6 Overige activiteiten**

Naast de eerder genoemde onderwerpen hebben er nog een aantal andere activiteiten plaats gevonden. Er zijn diverse congressen bezocht en er zijn contacten gelegd met bedrijven en andere marines. Hiervoor wordt verwezen naar de notulen van voortgangsbesprekingen die hebben plaats gevonden in het kader van het onderhavige project [4-14].

### 3. Conclusies en aanbevelingen

Gedurende fase 1 van het project (1994 -1996) is op brede schaal de ontwikkeling van geavanceerde batterijen gevolgd door het bijhouden van vakliteratuur en het bezoeken van congressen. Daarnaast is (zie hoofdstuk 2) een oriënterend onderzoek uitgevoerd naar de Zebrabatterij, er is een dataverwerkingsprogramma opgezet en er is een inventarisatie gemaakt van batterijsystemen voor de toepassing in een hybride voertuig. Uit al deze informatie is vooral naar voren gekomen dat er een grote variatie aan batterijsystemen beschikbaar is en dat er naar een nog veel groter aantal batterijsystemen intensief onderzoek wordt uitgevoerd. Tot nu toe is echter onvoldoende duidelijk welke aan de orde gekomen systemen voldoen aan de specifieke militaire eisen zoals een hoge mate van schokbestendigheid. Er zijn echter een aantal veelbelovende batterijen bij. Deze bevinden zich vooral in een (ver of minder ver gevorderd) stadium van ontwikkeling. Van de meest veelbelovende batterijsystemen is de nikkelmetaalhydride batterij geselecteerd voor verder onderzoek. In fase 2 (1997) zal over deze batterij een state-of-the-art rapport worden opgesteld en daaraan gekoppeld zullen enige testen met een Ni-MH batterij worden uitgevoerd. Besloten is om in het stadium van testen voor een UPS toepassing te kiezen, daarom zal de studie zich vooral richten op de wat grotere batterijen. De te testen batterij zal gekozen worden volgens bepaalde nog te specificeren criteria waarbij de nadruk zal liggen op veiligheid en compactheid. Daarnaast zullen mogelijk ook testen worden uitgevoerd met de door de Franse marine aangekochte  $\text{NaNiCl}_2$ -batterij. Nagegaan wordt of, en zo ja, hoe dit in het programma kan worden ingepast.

#### 4. Referenties

- [1] M. Saakes, Oriënterend onderzoek naar materialen voor oplaadbare lithium batterijen, TNO-MW - R 95/017, 16 mei 1995.
- [2] R.A.A. Schillemans, De Zebrabatterij, TNO-MW - R 95/155, 27 juli 1995.
- [3] M. Saakes, D. Schmal, Selection of electrical energy storage for P2010 concept car, TNO-MEP - R 96/402.
- [4] Besprekingsverslag BV 94/0152, 12 oktober 1994.
- [5] Besprekingsverslag BV 94/0166, 28 november 1994.
- [6] Besprekingsverslag BV 95/0014, 13 februari 1995.
- [7] Besprekingsverslag BV 95/0049, 18 april 1995.
- [8] Besprekingsverslag BV 95/0090, 20 juni 1995.
- [9] Besprekingsverslag BV 95/134, 15 oktober 1995.
- [10] Besprekingsverslag BV 95/0165, 29 december 1995.
- [11] Besprekingsverslag BV 96/0036, 27 februari 1996.
- [12] Besprekingsverslag BV 96/89, 30 mei 1996.
- [13] Besprekingsverslag BV 96/0134, 27 augustus 1996.
- [14] Besprekingsverslag BV 96/0160, 13 november 1996.



## Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

TNO Defensieonderzoek  
Postbus 6006  
2600 JA Delft

Namen en functies van de projectmedewerkers:

Ir. W. ter Veen  
Ir. R.A.A. Schillemans  
Dr. M. Saakes  
Dr. Ir. D. Schmal

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

-

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

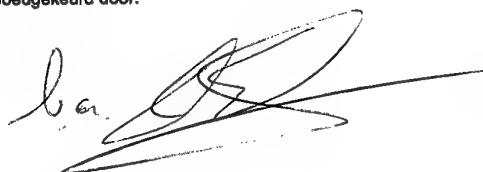
september 1994 - december 1996

Ondertekening:



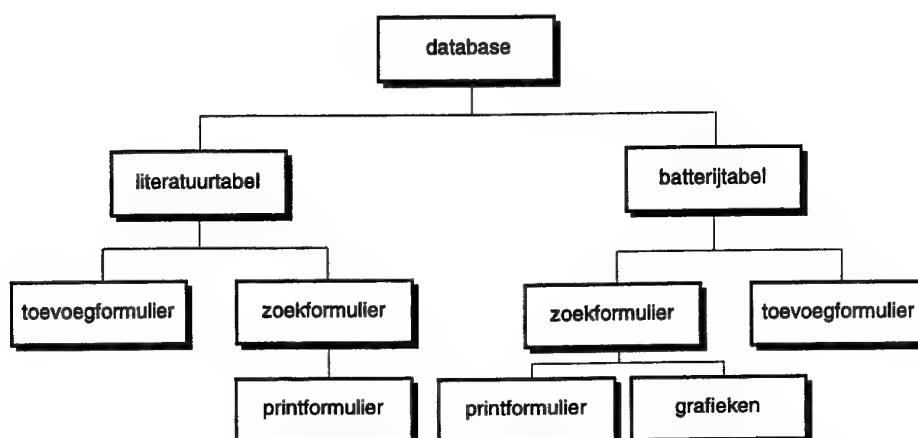
Ir.W.R. ter Veen  
projectleider

Goedgekeurd door:



Dr. Ir. I.W. Koster  
Afdelingshoofd

**Bijlage 1 Batbase: schematische opzet + output voorbeelden van respectievelijk een batterijveld, een literatuurveld en grafische data**



*Schematisch overzicht BATbase*

**Batterijselectie**afgedrukt op: maandag 21 november 1994  
om: 12:10**Naam: Sodium-sulfur**

Merk/fabrikant	ABB	Cyclische levensduur	592
Modeltype	B-11	Specifieke energie	81 Wh/kg
Massa	253 kg	Energiedichtheid	83 Wh/dm <sup>3</sup>
Capaciteit	238 Ah	Ontlaadtijd	3 uur
Positieve elektrode	S	Specifiek vermogen	152 W/kg
Negatieve elektrode	Na	Gasontwikkeling	zeer weinig
Elektrolyt	beta-alumina	Onhoud	zeer weinig
Type cel	gesloten	Ontwikkelstadium	commercieel/demonstratie
EMK	2,08 Volt	Opmerkingen	
Batterijtemperatuur	300°C	Datum laatste wijziging	5/11/92 DD/MM/J
Theoretische specifieke energie			

**Naam: Sodium-sulfur**

Merk/fabrikant	CSPL	Cyclische levensduur	795
Modeltype	PB-MK3	Specifieke energie	79 Wh/kg
Massa	29,2 kg	Energiedichtheid	123 Wh/dm <sup>3</sup>
Capaciteit	292 Ah	Ontlaadtijd	3 uur
Positieve elektrode	S	Specifiek vermogen	90 W/kg
Negatieve elektrode	Na	Gasontwikkeling	zeer weinig
Elektrolyt	beta-alumina	Onhoud	zeer weinig
Type cel	gesloten	Ontwikkelstadium	commercieel/demonstratie
EMK	2,08 Volt	Opmerkingen	
Batterijtemperatuur	300°C	Datum laatste wijziging	5/11/92 DD/MM/J
Theoretische specifieke energie			

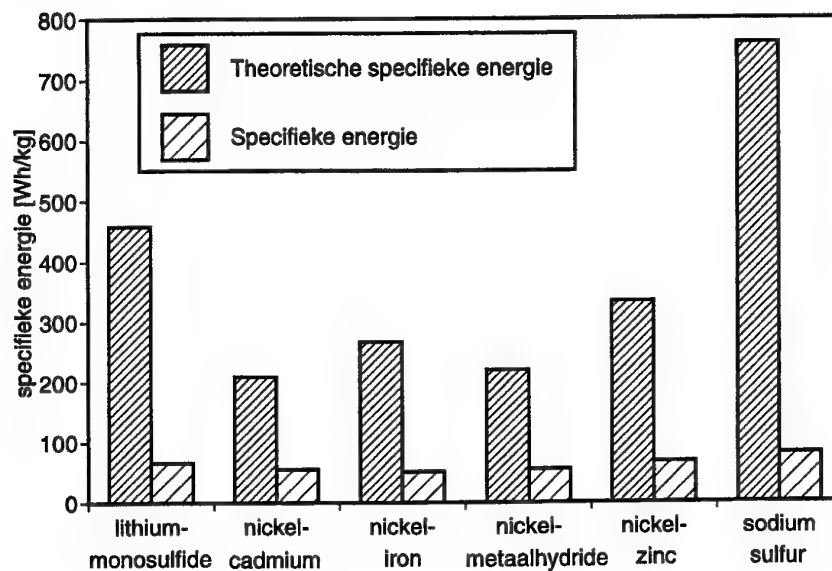
## Literatuur

*maandag, 21 november, 1994*

**Titel van het boek** : Batteries International Issue 15 April 1993 ISS  
**Pagina** : 10 **tot en met:** 13  
**Titel van de conferentie** :  
**Deel** :  
**Titel van het artikel** : GM's best kept battery and EV secrets  
**Auteur(s)** :  
**Bedrijf of instelling** : General Motors  
**Datum van uitgave** : 01/04/93  
**Samenvatting** : On 12 December 1992. GM's Board decided to back away from its previous plans to produce 70,000 electric cars a year by 1995 derived from the Impact. This decision left the Delco Remy battery division asking how it would get its money back after spending \$20 m of its own. Incoming GM President John Smith, and Global Resourcing Director, Ignatio Lopez, gave them a straight answer: go for third party business. But soliciting third business means talking about what you have to offer. So in a januari visit, the Editor found Delco Remy in a mood to talk about the hitherto best-kept secrets of the EV industry.

### Vergelijking van de theoretische en praktische specifieke energie van verschillende batterijen

Afgedrukt op: maandag, 21 november, 1994  
om: 12:09



## Bijlage 2 Workshop: Informatie + programma

### Workshop

# Batterijen

In toenemende mate worden draagbare elektronica producten geïntroduceerd. Markante voorbeelden hiervan zijn draagbare telefoons, laptops en camcorders. De steeds bredere inzet vraagt om betrouwbare batterijen met meer energie per eenheid van massa en volume.

Een andere belangrijke stimulans wordt gevormd door de gewenste introductie van elektrische voertuigen. De energievoorziening vanuit de elektriciteitscentrales vermindert de schadelijke milieu-effecten van transport en maakt een meer divers brandstofgebruik mogelijk. Bovendien behoort duurzaam transport op den duur tot de mogelijkheden door elektriciteitsopwekking met vernieuwbare bronnen als wind en zon. Een grote handicap voor de introductie van elektrische voertuigen vormen de op dit moment beschikbare batterijen. Zij zorgen ervoor dat een elektrisch voertuig duur is in aanschaf, een beperkte actieradius bezit bij een matige acceleratie en een beperkte topsnelheid.

Er is daarom een dringende vraag naar geavanceerde batterijen die helpen deze drempels te verlagen. De initiatieven op dit gebied zijn talrijk en vinden mondiaal plaats. Hoogwaardige technologie zal daarom naar verwachting betaalbaar beschikbaar komen.

Ook defensie heeft te maken met een toenemende vraag naar verbeterde batterijen. Batterijen zijn een vorm van energie-opslag die traditioneel zijn toepassing vindt in bijvoorbeeld onderzeeboten, draagbare apparatuur en noodstroomvoorziening. Ook hier zien we dat de energievraag vanuit de applicatie toeneemt en er bovendien nieuwe toepassingen aan de horizon verschijnen. Voorbeelden zijn het all-electric ship, het hybride voertuig en elektromagnetisch lanceren. Voor de batterijen gelden vaak vergelijkbare behoeften als in civiele toepassingen. Door in te spelen op civiele ontwikkelingen kunnen dan ook operationele voordelen worden gehaald zonder hoge investeringskosten.

Brandstofcellen kunnen in sommige gevallen een alternatief vormen als een geruisloze, energiezuinige stroomvoorziening. Ook hier lopen de belangen van defensie en civiele markt parallel. Aandacht voor specifiek militaire eisen blijft echter gewenst.

Een aantal afdelingen binnen TNO zal zich presenteren wat betreft hun activiteiten op het gebied van batterijen en brandstofcellen. Zij zullen er naar streven een zo volledig mogelijk beeld te schetsen van de TNO activiteiten op dit gebied. Verder zullen zij graag met u van gedachten wisselen wat betreft de specifieke behoeften en wensen bij defensie ten aanzien van batterijen en brandstofcellen.

*U kunt zich opgeven door het aanmeldingsformulier uiterlijk 20 september te retourneren naar:*

TNO Defensieonderzoek

*per post:*

Postbus 6006,

2600 JA Delft

of

*per fax:*

015 - 62 73 19

Voor meer inlichtingen kunt u bellen met:

Ir. R.A.A. Schillemans, 015 - 69 60 90

---

**Programma van de workshop****"Batterijen"***29 september 1995, TNO-Zuidpoldercomplex**Voorzitter: drs. I. de Vries, TNO Defensieonderzoek*

---

9.30 - 10.00	Ontvangst met koffie en thee
10.00 - 10.10	Opening door drs. I. de Vries
10.10 - 10.30	Inleiding door Ir. R.A.A. Schillemans
10.30 - 11.00	<i>Dynamisch verdichten van lithium batterijen</i> dr. M.E.C. Stuivinga
11.00 - 11.30	<i>Batterijen voor draagbare apparatuur</i> Ing. S. C. van Swieten
11.30 - 12.00	<i>Batterijen voor pulsed power application</i> Ir. P. van Gelder
12.00 - 12.30	<i>Batterijrecycling</i> Ing. J. van Erkel
12.30 - 13.30	Lunch
13.30 - 14.00	<i>Batterijen voor tractietoepassing</i> Ir. R.A.A. Schillemans
14.00 - 14.30	<i>Brandstofcellen</i> Dr.Ir. D. Schmal
14.30 - 14.45	Thee en koffie
14.45 - 15.30	Discussie o.l.v. drs. I. de Vries
15.30 - 16.30	Aperitief

---

REPORT DOCUMENTATION PAGE (MOD-NL)		
1. DEFENSE REPORT NUMBER (MOD-NL) TD 97-210	2. RECIPIENT'S ACCESSION NUMBER	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER R 97/058
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 27875	5. CONTRACT NUMBER A94/KM/132	6. REPORT DATE 1997-06-09
7. NUMBER OF PAGES 23	8. NUMBER OF REFERENCES 14	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED FINAL REPORT
10. TITLE AND SUBTITLE Geavanceerde oplaadbare batterijen, Eindrapport fase 1 (Advanced rechargeable batteries, final report phase 1)		
11. AUTHOR Ir. W.R. ter Veen		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation Laan van Westenenk 501 P.O. Box 342 7300 AH Apeldoorn The Netherlands		
13. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Defence Research Schoemakerstraat 97 P.O. Box 6006 2628 VK Delft 2600 JA Delft The Netherlands		
14. SUPPLEMENTARY NOTES -		
15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS, 1044 BYTE) Internationally, extensive research is conducted on the field of batteries. To stay informed on these developments and for being able to make a selection of a battery for certain naval purposes, these developments need to be followed at close range. Therefore a phased plan was proposed for a 5 year project. In this report a summary is presented of phase 1 of the project: the orientation with respect to the possibilities of various systems and the conducting of system studies. Within the scope of this project the following studies have been done. (1) Preliminary investigations were conducted of materials for rechargeable lithium batteries; (2) A short study was performed considering the Zebra battery; (3) A selection was made of electrical storage for a hybrid concept car; (4) Batbase, a data manipulation program, was developed for battery data; (5) A workshop on batteries and fuel cells was organised; (6) Symposia and companies were visited.  It can be concluded that a wide variety of battery systems is available and that an even wider variety is being developed. So far insufficient clarity has been reached whether the during this project investigated battery systems meet the specific demands of the military.		
16. DESCRIPTORS batteries		IDENTIFIERS ...
17a SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) -	17b SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) -	17c SECURITY CLASSIFICATION (OF ABSTRACT) -
18. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT  Unlimited availability		17d SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) -



**Distributielijst TNO-MEP rapport R 97/058**

	<i>Aantal</i>
DWOO	1
HWO-CO	1
HWO-KM	1
HWO-KL	1
HWO-KLu	1
DMKM/afd. MT t.a.v. Ing. C.J.C.M. Posthumus	3
TNO-DO	1
KIM t.a.v. Prof. ir. D. Stapersma	1
Bibliotheek KMA	3